

**DE3503458**

Publication Title:

Method for producing improved water-absorbent resins

Abstract:

A method for easily, inexpensively and efficiently producing an improved water-absorbent resin having a high water absorbency and a high water absorption rate and capable of forming a gel having a high gel strength and nonstickiness, in which water-absorbent resin particles which contain water and a crosslinking agent and are in the semi-swollen state are agitated at an elevated temperature in the presence of an inert inorganic powder to conduct the crosslinking of the resin, while removing water, the water-absorbent resin containing a monomer units having a carboxyl group in the form of free acid or a metal salt.

-----

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>



Erfindung

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③①

04.02.84 JP 19064/84

⑦① Anmelder:

Arakawa Kagaku Kogyo K.K., Osaka, JP

⑦④ Vertreter:

Redies, F., Dr.-Ing. Dr.jur.; Redies, B., Dipl.-Chem.  
Dr.rer.nat.; Türk, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Gille, C.,  
Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 4000 Düsseldorf

⑦② Erfinder:

Makita, Muneharu, Takatsuki, Osaka, JP; Tanioku,  
Shozo, Nara, JP

⑤④ Verfahren zur Herstellung verbesserter Wasser absorbierender Harze

Verfahren zur leichten, wirtschaftlichen und wirksamen Herstellung eines verbesserten Wasser absorbierenden Harzes mit einem hohen Wasserabsorptionsvermögen und einer hohen Wasserabsorptionsrate, das ein nicht-klebriges Gel mit einer hohen Gelfestigkeit bilden kann, bei dem Wasser absorbierende Harzteilehen, die Wasser und ein Vernetzungsmittel enthalten und im halbgequollenen Zustand vorliegen, bei erhöhter Temperatur in Gegenwart eines inerten anorganischen Pulvers gerührt werden, um die Vernetzung des Harzes zu bewirken, während Wasser entfernt wird, wobei das Wasser absorbierende Harz Monomereinheiten mit einer Carboxylgruppe in Form der freien Säure oder eines Metallsalzes enthält.

01.02.65

3503458

1 T 54 921

Anmelder: Arakawa Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha  
21, Hirano-machi 1-chome, Higashi-ku  
Osaka-shi/Japan

5

P a t e n t a n s p r ü c h e

10

1. Verfahren zur Herstellung eines verbesserten Wasser  
absorbierenden Harzes, dadurch gekennzeichnet,  
daß man ein Wasser absorbierendes Harz in Gegenwart eines  
15 Pulvers aus einem inerten anorganischen Material ein Vernet-  
zungsmittel und Wasser absorbieren läßt und die resultie-  
rende Mischung unter Rühren erhitzt, um die Vernetzung des  
Harzes und die Entfernung von Wasser zu bewirken, wobei  
das Harz Einheiten eines Monomeren mit einer Carboxylgruppe  
20 in Form der freien Säure oder eines Salzes als eine Aufbau-  
komponente desselben enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Wassermenge 5 bis 65 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile  
25 des Wasser absorbierenden Harzes beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß das Pulver aus einem inerten anorganischen  
Material in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-Teilen auf  
30 100 Gew.-Teile des Wasser absorbierenden Harzes vorliegt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch  
gekennzeichnet, daß das Wasser absorbierende Harz ein  
Vertreter ist, der ausgewählt wird aus der Gruppe, die be-  
35 steht aus einem vernetzten Acryl- oder Methacrylsäurepoly-  
meren, einem vernetzten Polysaccharid-Acryl- oder -Meth-  
acrylsäure-Pfropfcopolymeren, einem vernetzten Acryl- oder

1 Methacrylsäure-Acrylamid-sulfoniertes Acrylamid-Terpoly-  
meren und ihren Alkali- oder Erdalkalimetallsalzen.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch  
5 gekennzeichnet, daß das Pulver aus einem inerten anorgani-  
schen Material ein feinteiliges Metalloxid ist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch  
gekennzeichnet, daß das Pulver aus einem inerten anorga-  
10 nischen Material ein Vertreter ist, der ausgewählt wird  
aus der Gruppe, die besteht aus feinteiligem Siliciumdi-  
oxid, Titandioxidpulver und Aluminiumoxidpulver.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch  
15 gekennzeichnet, daß das Vernetzungsmittel eine poly-  
funktionelle Verbindung ist, die mit einer in dem Wasser  
absorbierenden Harz vorhandenen funktionellen Gruppe  
reagieren kann.

20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch  
gekennzeichnet, daß das Vernetzungsmittel ein Vertreter  
ist, der ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus  
einer Diglycidylätherverbindung, einem polyvalenten  
Metallsalz und einer Halogenepoxyverbindung.

25

-----

30

35

01.02.85

3

3503458

1 T 54 921

Anmelder: Arakawa Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha  
21, Hirano-machi 1-chome, Higashi-ku  
Osaka-shi/Japan

5

Verfahren zur Herstellung verbesserter Wasser  
absorbierender Harze

---

10

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung ver-  
15 besserter Wasser absorbierender Harze.

Wasser absorbierende Harze werden für die Herstellung von  
Damenbinden, Tampons, Windeln, Wegwerf-Staubtüchern und  
anderen Hygieneartikeln sowie als Wasser zurückhaltende  
20 Agentien auf den Gebieten der Landwirtschaft und des Garten-  
baus verwendet. Sie werden auch zum Zwecke der Koagula-  
tion von Schlamm, zur Verhinderung der Kondensation von  
Tau auf Baumaterialien, zur Dehydratation von Öl und dgl.  
verwendet.

25

Zu bekannten Wasser absorbierenden Harzen dieses Typs ge-  
hören vernetzte Carboxymethylcellulose, teilweise ver-  
netztes Polyethylenoxid, Hydrolysate von Stärke-Acrylnitril-  
Pfropfcopolymeren, teilweise vernetzte Polyacrylsäuresalze,  
30 Vinylalkohol-Acrylsäuresalz-Copolymere und dgl. Jedes die-  
ser Harze weist jedoch bestimmte Nachteile auf, beispiels-  
weise ein unbefriedigendes Absorptionsvermögen, eine ge-  
ringe Gelfestigkeit trotz eines hohen Absorptionsvermögens  
(falls ein solches erreicht wird), die Bildung eines kleb-  
35 rigen Gels durch Wasserabsorption oder eine niedrige Was-  
serabsorptionsrate.

- 1 Es ist bekannt, daß die Wasserabsorptionsrate erhöht werden kann durch Erhöhung der Vernetzungsdichte eines Wasserabsorbierenden Harzes, wodurch gleichzeitig sein Wasserabsorptionsvermögen herabgesetzt wird. Dieses Verfahren ist  
5 jedoch unerwünscht, da dabei das Absorptionsvermögen, das die wichtigste Eigenschaft des Wasser absorbierenden Harzes ist, verringert wird, weil die Vernetzungsdichte zu hoch wird.
- 10 Ein anderes bekanntes Verfahren zur Erhöhung der Wasserabsorptionsrate eines Wasser absorbierenden Harzes besteht darin, daß man das Wasser absorbierende Harz mit Wasser mischt in Gegenwart eines hydrophilen organischen Lösungsmittels, wie z.B. eines niederen Monohydroxyalko-  
15 hols, um das Wasser in dem Alkohol zu lösen oder zu dispergieren, wodurch das Wasser von dem Harz im wesentlichen gleichmäßig absorbiert wird, das Harz mit dem gleichmäßig darin absorbierten Harz vernetzt und dann trocknet. Bei der praktischen Durchführung dieses Verfahrens wird  
20 es als vom Standpunkt der Eigenschaften des Wasser absorbierenden Harzes aus betrachtet bevorzugt angesehen, die Vernetzung in einem Zustand durchzuführen, in dem eine große Menge Wasser von dem Harz absorbiert wird. In der Praxis ist jedoch die Menge des Wassers begrenzt und  
25 außerdem kann eine Aggregation der Harzteilchen, die im gequollenen Zustand vorliegen, auftreten, selbst wenn die von dem Harz absorbierte Wassermenge gering ist, was leicht zu einer Klumpenbildung führt. Das Verfahren ist somit schlecht in der Handhabung bzw. praktischen Durch-  
30 führung, so daß es für kommerzielle Zwecke weniger geeignet ist. Bei der praktischen Durchführung des Verfahrens ist es daher erforderlich, die Wasser absorbierenden Harzteilchen durch Zugabe einer geringen Menge Wasser in Gegenwart einer großen Menge eines hydrophilen or-  
35 ganischen Lösungsmittels in einen in Wasser aufgequollenen Zustand zu überführen, wodurch eine Aggregation der Harzteilchen verhindert wird, die sonst während der Vernet-

1 zung auftreten würde. Wenn dieses Verfahren in dieser  
Weise durchgeführt wird, treten andere Probleme auf, wie  
z.B. hohe Produktionskosten und eine geringe Produktivi-  
tät.

5

Ein Ziel der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein  
modifiziertes Wasser absorbierendes Harz mit einem gu-  
ten Wasserabsorptionsvermögen und einer hohen Wasserab-  
sorptionsrate zu schaffen, das durch Absorption von  
10 Wasser ein nicht-klebriges Gel mit einer hohen Festig-  
keit bilden kann. Ziel der Erfindung ist es ferner, ein  
Verfahren zur Herstellung des modifizierten Wasser ab-  
sorbierenden Harzes anzugeben, das leicht und wirtschaft-  
lich in guter Ausbeute bzw. gutem Wirkungsgrad durchge-  
15 führt werden kann.

Diese und weitere Ziele, Merkmale und Vorteile der Er-  
findung gehen aus der nachfolgenden Beschreibung hervor.

20 Es wurde nun gefunden, daß die obengenannten Ziele er-  
findungsgemäß erreicht werden können durch Verwendung  
eines Pulvers aus einem inerten anorganischen Material  
beim Vernetzen von Wasser absorbierenden Harzen, ohne  
daß es erforderlich ist, irgendwelche hydrophilen organi-  
25 schen Lösungsmittel zu verwenden, wie sie bei dem Stand  
der Technik bisher als wesentliche Komponenten verwendet  
worden sind.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstel-  
30 lung eines verbesserten Wasser absorbierenden Harzes, das  
dadurch gekennzeichnet ist, daß man ein Wasser absorbie-  
rendes Harz in Gegenwart eines Pulvers aus einem iner-  
ten anorganischen Material ein Vernetzungsmittel und  
Wasser absorbieren läßt und die resultierende Mischung  
35 unter Rühren erhitzt, um dadurch die Vernetzung des  
Harzes und die Entfernung von Wasser zu bewirken, wobei  
das Harz Einheiten eines Monomeren mit einer Carboxyl-

- 1 gruppe in Form der freien Säure oder eines Salzes als  
eine Aufbaukomponente desselben enthält.

Die Wasser absorbierenden Harze, die nach dem erfindungs-  
5 gemäßen Verfahren modifiziert werden können, unterliegen  
keinen speziellen Beschränkungen, so lange sie unter den  
Aufbaukomponenten aus einem Homopolymeren oder Copoly-  
meren eine Monomereinheit mit einer Carboxylgruppe in  
Form der freien Säure oder eines Salzes enthalten. Zu  
10 den erfindungsgemäß verwendeten Wasser absorbierenden  
Harzen gehören beispielsweise vernetzte Acryl- oder Meth-  
acrylsäure-Polymere, vernetzte Polysaccharid-Acryl- oder  
-Methacrylsäure-Pfropfcopolymere, vernetzte Acryl- oder  
Methacrylsäure-Acrylamid-sulfoniertes Acrylamid-Terpoly-  
15 mere und die Alkali- oder Erdalkalimetallsalze davon,  
beispielsweise vernetzte Produkte von Acrylsäure (oder  
Salzen davon)-Homopolymer, Acrylsäure (oder Salzen davon)-  
Methacrylsäure (oder Salzen davon)-Copolymeren und Stärke-  
Acrylsäure (oder Salzen davon)-Pfropfcopolymeren; ver-  
20 netzte Polysaccharid-Alkylacrylat- oder -Methacrylat-  
Pfropfcopolymer-Hydrolysate, vernetzte Polysaccharid-  
Acrylnitril-Pfropfcopolymer-Hydrolysate und vernetzte  
Polysaccharid-Acrylamid-Copolymer-Hydrolysate, beispiele-  
weise vernetzte Produkte von hydrolysiertem Stärke-  
25 Ethylacrylat-Pfropfcopolymer, hydrolysiertem Stärke-  
Methylmethacrylat-Pfropfcopolymer, hydrolysiertem Stärke-  
Acrylnitril-Pfropfcopolymer und hydrolysiertem Stärke-  
Acrylamid-Pfropfcopolymer; vernetzte Alkylacrylat- oder  
-methacrylat-Vinylacetat-Copolymerhydrolysate, wie ver-  
30 netzte Produkte von hydrolysiertem Ethylmethacrylat-  
Vinylacetat-Copolymer und hydrolysiertem Methylacrylat-  
Vinylacetat-Copolymer; vernetzte Stärke-Acrylnitril-  
Acrylamid-2-methylpropansulfonsäure-Pfropfcopolymer-  
Hydrolysate; vernetzte Stärke-Acrylnitril-Vinylsulfon-  
35 säure-Pfropfcopolymer-Hydrolysate; vernetzte Natrium-  
carboxymethylcellulose und dgl. Diese können allein oder  
in Form einer Mischung derselben verwendet werden.



01.02.85

7  
-5-

3503458

- 1 Unter den obengenannten Wasser absorbierenden Harzen bevor-  
zugt sind vernetzte Acryl- oder Methacrylsäure-Polymere,  
vernetzte Polysaccharid-Acryl- oder -Methacrylsäure-Pfropf-  
copolymere, vernetzte Acryl- oder -Methacrylsäure-Acryl-  
5 amid-sulfoniertes Acrylamid-Terpolymere und Alkalimetall-  
oder Erdalkalimetallsalze dieser Polymeren.

Die Wasser absorbierenden Harze werden in Form von Teil-  
chen verwendet. So lange sie in Form von Teilchen, wie  
10 z.B. eines Pulvers oder in Form von Granulat, vorliegen,  
unterliegen die Teilchengröße und ihre Gestalt keinen  
speziellen Beschränkungen. Im allgemeinen ist jedoch  
eine Teilchengröße von etwa 2,0 bis etwa 0,025 mm (10-600  
mesh) bevorzugt.

15

- Das erfindungsgemäß in Form eines Pulvers verwendete iner-  
te anorganische Material umfaßt beispielsweise Silicium-  
dioxidpulver, hydratisiertes Aluminiumoxidpulver, hydrati-  
siertes Titanoxidpulver, Anhydride dieser Metalloxide und  
20 Pulver von Materialien, die diese Metalloxidhydrate oder  
-anhydride als Hauptkomponenten enthalten. Sie können  
allein oder in Form einer Mischung derselben verwendet  
werden. Das Kristallsystem des anorganischen Materials  
ist nicht kritisch. So können beispielsweise im Falle von  
25 Aluminiumoxidpulver die  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Formen in gleicher  
Weise verwendet werden. Auch kann es sich im Falle von  
Titanoxid handeln um  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$  oder  $TiO_2$ . Außerdem ist  
im Falle von Hydratpulvern der Hydratationsgrad  
nicht kritisch. So sind beispielsweise  $Al_2O_3 \cdot H_2O$ -Pulver,  
30  $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ -Pulver und  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ -Pulver in gleicher  
Weise verwendbar als Aluminiumoxidhydratpulver und das  
Titandioxidhydratpulver kann sein  $TiO_2 \cdot H_2O$ -Pulver oder  
 $TiO_2 \cdot 2H_2O$ -Pulver. Beispiele für die obengenannten Pulver  
von Materialien, welche die Metalloxidhydrate oder -anhy-  
35 dride als Hauptkomponenten enthalten, sind beispielsweise  
solche, die hauptsächlich enthalten hydratisiertes Sili-  
ciumdioxid und/oder wasserfreies Siliciumdioxid (nach-

1 stehend als "feines Siliciumdioxid" bezeichnet), wie z.B.  
kolloidales Siliciumdioxid, weißer Kohlenstoff und ultra-  
feines Siliciumdioxid, solche, die hauptsächlich enthalten  
hydratisiertes und/oder wasserfreies Aluminiumoxid, wie  
5 z.B. hydratisiertes plattenförmiges Aluminiumoxid und hy-  
dratisiertes faserförmiges Aluminiumoxid, und solche, die  
hauptsächlich enthalten hydratisiertes und/oder wasser-  
freies Titanoxid vom Rutil- oder Anatas-Typ. Unter diesen  
inerten anorganischen Pulvern bevorzugt sind feines Sili-  
10 ciumdioxid, Titandioxidpulver und Aluminiumoxidpulver.  
Das anorganische Pulver hat vorzugsweise eine durchschnitt-  
liche Teilchengröße von 0,001 bis 10  $\mu\text{m}$ , insbesondere von  
0,005 bis 1  $\mu\text{m}$ . In jedem Falle ist es bevorzugt, daß das  
anorganische Pulver die Eigenschaft hat, die Dispergierbar-  
15 keit der Wasser absorbierenden Harzteilchen, die durch die  
Wasserabsorption im gequollenen Zustand vorliegen, zu  
verbessern, insbesondere ihr Fließvermögen zu verbessern.

Bei den erfindungsgemäß verwendeten Vernetzungsmitteln  
20 handelt es sich um solche mit 2 oder mehr funktionellen  
Gruppen, die mit einer in dem Wasser absorbierenden Harz,  
das modifiziert werden soll, vorhandenen funktionellen  
Gruppe, wie z.B. Carboxylgruppe oder ihrem Salz, Hydroxyl-  
gruppe, Sulfogruppe, Aminogruppe oder dgl., reagieren  
25 können. Es können beliebige derartige Vernetzungsmittel  
ohne jede spezielle Beschränkung verwendet werden. Zu  
solchen Vernetzungsmitteln gehören beispielsweise die  
Glycidylätherverbindungen, polyvalente Metallsalze,  
Halogenepoxyverbindungen, Aldehydverbindungen, Isocyanat-  
30 verbindungen und dgl.

Typische Beispiele für die obengenannten Glycidylätherver-  
bindungen sind beispielsweise Ethylen- oder Polyethylen-  
glykoldiglycidyläther, Propylen- oder Polypropylenglykol-  
35 diglycidyläther und Glycerin- oder Polyglycerindiglycidyl-  
äther. Unter ihnen ist der Ethylenglykoldiglycidyläther  
am meisten bevorzugt.

- 1 Als obengenannte polyvalente Metallsalze können beispiels-  
weise erwähnt werden Verbindungen, die durch ionische  
Reaktion mit der funktionellen Gruppe, wie z.B. einer  
Carboxylgruppe, die in dem Wasser absorbierenden Harz  
5 vorliegt, Vernetzungen bilden können. Typische Beispiele  
dafür sind Halogenide, Sulfate und Nitrate von zweiwer-  
tigen Metallen (wie Magnesium, Calcium, Barium, Zink)  
oder dreiwertigen Metallen (wie Aluminium, Eisen) und  
insbesondere Magnesiumsulfat, Aluminiumsulfat, Eisen-  
10 (III)chlorid, Calciumchlorid, Magnesiumchlorid, Aluminium-  
chlorid, Poly(aluminiumchlorid), Eisen(III)nitrat, Cal-  
ciumnitrat und Aluminiumnitrat.

- Typische Beispiele für die obengenannten Halogenepoxy-  
15 verbindungen sind beispielsweise Epichlorhydrin, Epi-  
bromhydrin und  $\alpha$ -Methylepichlorhydrin. Typische Beispiele  
für die Aldehydverbindungen sind beispielsweise Glutaral-  
dehyd und Glyoxal. Typische Beispiele für die Isocyanatver-  
bindungen sind beispielsweise 2,4-Tolylendiisocyanat und  
20 Hexamethylendiisocyanat.

- Die Vernetzungsmittel können allein oder in Form einer  
Mischung derselben verwendet werden. Vorzugsweise wird  
ein geeignetes Vernetzungsmittel ausgewählt in Abhängigkeit  
25 von der Art des zu modifizierenden Wasser absorbierenden  
Harzes. Der Zweck ihrer Verwendung besteht darin, dem  
Wasser absorbierenden Harz wieder eine vernetzte Struk-  
tur zu verleihen, wodurch die Eigenschaften des zu modi-  
fizierenden Wasser absorbierenden Harzes verbessert  
30 werden. Unter den obengenannten Vernetzungsmitteln sind  
Diglycidylätherverbindungen, polyvalente Metallsalze und  
Halogenepoxyverbindungen für diesen Zweck besonders  
gut geeignet.

- 35 Erfindungsgemäß wird eine Mischung aus Wasser absorbie-  
renden Harzteilchen, Wasser, einem Pulver aus einem an-  
organischen Material und einem Vernetzungsmittel bei

1 erhöhter Temperatur gerührt, um die Vernetzung des Harzes  
zu bewirken, während Wasser abdestilliert wird. Das Wasser  
und das Vernetzungsmittel werden von dem Harz absorbiert  
und die Harzteilechen liegen beim Rühren im halbgequollenen  
5 Zustand vor. Auf 100 Gew.-Teile eines zu modifizierenden  
Wasser absorbierenden Harzes werden verwendet 0,1 bis 30,  
vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-Teile eines inerten anorganischen  
Materialpulvers und 5 bis 65, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-  
Teile Wasser.

10

Wenn die Menge des inerten anorganischen Pulvers weniger  
als 0,1 Gew.-Teile auf 100 Gew.-Teile des Wasser absor-  
bierenden Harzes beträgt, führt das Rühren des Harzes im  
halbgequollenen Zustand leicht zu einer Aggregation der  
15 Harzteilechen, so daß kein gleichmäßiges Fortschreiten der  
Vernetzungsreaktion erzielt wird oder das Fortschreiten  
der Vernetzungsreaktion selbst erschwert wird. Auch wenn das  
anorganische Material in einer Menge von mehr als 30 Gew.-  
Teilen verwendet wird, ist ein zusätzlicher Effekt kaum zu  
20 beobachten und es kann vielmehr eine Tendenz zur Abnahme  
des Absorptionsvermögens pro Gewichtseinheit des Wasser  
absorbierenden Harzes auftreten.

Wenn Wasser in einer Menge von weniger als 5 Gew.-Teilen  
25 auf 100 Gew.-Teile des Wasser absorbierenden Harzes ver-  
wendet wird, weist das durch weitere Vernetzung modifi-  
zierte Wasser absorbierende Harz noch eine unbefriedigende  
Festigkeit und Klebrigkeit des durch die Wasserabsorption  
gebildeten Gels auf. Wenn die Wassermenge mehr als 65 Gew.-  
30 Teile beträgt, tritt eine Aggregation der Harzteilechen  
in dem halbgequollenen Zustand auf, was zur Klumpenbildung  
führt, so daß die Vernetzungsreaktion nicht gleichmäßig  
fortschreitet. Wenn Wasser in einer Menge von 5 bis 65  
Gew.-Teilen, vorzugsweise von 10 bis 50 Gew.-Teilen verwen-  
35 det wird, kann ein modifiziertes, Wasser absorbierendes  
Harz mit einem guten Absorptionsvermögen und sowohl mit  
einer hohen Wasserabsorptionsrate als auch mit einer hohen

01.02.85

M  
-8-

3503458

- 1 Gelfestigkeit erhalten werden, das durch die Wasserab-  
sorption nicht klebrig wird. Darüber hinaus ist bei der  
Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens die Ver-  
wendung irgendeines hydrophilen organischen Lösungsmit-  
5 tels wie beim Stand der Technik nicht erforderlich und  
eine Klumpenbildung als Folge einer Aggregation der ge-  
quollenen Harzteilchen kann verhindert werden allein durch  
die Anwesenheit des inerten anorganischen Pulvers, so  
daß das Reaktionssystem homogen wird und die Vernetzungs-  
10 reaktion in einem Zustand, bei dem eine Rührung ganz  
gut möglich ist, leicht durchgeführt werden kann. Außer-  
dem wird, wie oben angegeben, erfindungsgemäß überhaupt  
kein organisches Lösungsmittel verwendet und deshalb  
kann der volumetrische Wirkungsgrad bei der Herstellung  
15 des Wasser absorbierenden Harzes (die Ausbeute pro Volumen-  
einheit der Apparatur) in starkem Ausmaß erhöht werden.  
Außerdem sind Stufen zur Abtrennung (Rückgewinnung) und  
Reinigung des organischen Lösungsmittels nicht erforder-  
lich und dies kann zur Herabsetzung der Kosten bei der  
20 Herstellung des Wasser absorbierenden Harzes beitragen.

Die Menge des Vernetzungsmittels variiert in Abhängigkeit  
von der Art des Vernetzungsmittels und der Art des zu  
modifizierenden, Wasser absorbierenden Harzes, der Wasser-  
25 menge, der Art und Menge des inerten anorganischen Pul-  
vers, dem beabsichtigten Zweck des Wasser absorbierenden  
Harzes und anderen Faktoren. Im allgemeinen wird das  
Vernetzungsmittel in einer Menge von etwa 0,005 bis  
etwa 5,0 %, vorzugsweise von 0,01 bis 1,0 %, bezogen auf  
30 das verwendete Wasser absorbierende Harz, verwendet.  
Im allgemeinen führt die Verwendung einer geringeren Men-  
ge an Vernetzungsmittel als 0,005 % zu geringen Modifi-  
kationseffekten und wenn die Menge mehr als 5 % beträgt,  
wird der Vernetzungsgrad so hoch, daß das Absorptionsver-  
35 mögen abnimmt.

Das erfindungsgemäße modifizierte Wasser absorbierende  
Harz wird beispielsweise hergestellt durch Mischen eines

- 1 zu modifizierenden, Wasser absorbierenden Harzes mit einem  
Pulver aus einem inerten anorganischen Material, an-  
schließend Zugabe einer wäßrigen Lösung eines Vernet-  
zungsmittels unter Rühren oder alternativ getrennter  
5 Zugabe eines Vernetzungsmittels und von Wasser unter  
Rühren, Erhöhen der Temperatur des Reaktionssystems auf  
einen vorgegebenen Wert, um die Vernetzungsreaktion zu  
bewirken, und Fortsetzung der Reaktion, während das zuge-  
gebene Wasser aus dem System unter üblichem Druck oder  
10 vermindertem Druck entfernt wird, wobei man das ge-  
wünschte Wasser absorbierende Harz erhält.

- Ein anderes Verfahren zur Herstellung des modifizierten  
Wasser absorbierenden Harzes besteht darin, daß man ein  
15 zu modifizierendes, Wasser absorbierendes Harz mit einem  
Pulver aus einem anorganischen Material mischt, die Mi-  
schung auf eine vorgegebene Temperatur erhitzt, eine  
wäßrige Lösung eines Vernetzungsmittels (oder getrennt ein  
Vernetzungsmittel und Wasser) unter Rühren zugibt und  
20 dann die Mischung bei einer vorgegebenen Temperatur unter  
Rühren hält, um die Vernetzung zu bewirken, und trocknet.

- Bei den vorstehend beschriebenen Verfahren unterliegt die  
Art der Zugabe des Vernetzungsmittels und des Wassers  
25 keinen speziellen Beschränkungen. Es sind beliebige Arten  
anwendbar, so lange vorgegebene Mengen des Vernetzungs-  
mittels und des Wassers im wesentlichen gleichmäßig den  
Wasser absorbierenden Harzteilen zugegeben werden können.  
Vom industriellen Standpunkt aus betrachtet sind das so-  
30 genannte Berieselungsverfahren und das Sprühverfahren  
bevorzugt.

- Die Art der Durchführung des Rührens während der Zugabe  
des Vernetzungsmittels und des Wassers zu den Harzteilen  
35 oder während der nachfolgenden Vernetzungsreaktion unter-  
liegt keinen speziellen Beschränkungen. Es können beliebi-  
ge Arten angewendet werden, die eine im wesentlichen

- 1 gleichmäßige Durchmischung dieser Komponenten ergeben.  
Es können beispielsweise Rührer, pneumatische Rührer,  
Kneter und Pipeline-Mischer mit verschiedenen Typen und  
Formen der Rührblätter verwendet werden.
- 5 Die für eine glatte Durchführung der Vernetzungsreaktion  
geeigneten Temperaturbedingungen variieren in Abhängig-  
keit von der Art des verwendeten Vernetzungsmittels, der  
Art und Menge des inerten anorganischen Pulvers, dem
- 10 beabsichtigten Zweck des modifizierten, Wasser absorbie-  
renden Harzes und anderen Faktoren und können daher nicht  
spezifisch angegeben werden. Es ist jedoch im allgemeinen  
bevorzugt, die Reaktion innerhalb des Temperaturberei-  
ches von 40 bis 150°C durchzuführen.
- 15 Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene modifi-  
zierte, Wasser absorbierende Harz weist ein hohes Ab-  
sorptionsvermögen auf und kann Wasser in einer hohen  
Absorptionsrate absorbieren. Auch ergibt es ein Gel, das
- 20 nicht-klebrig ist und eine hohe Gelfestigkeit aufweist.  
Ferner kann erfindungsgemäß das wie oben angegeben modifi-  
zierte, Wasser absorbierende Harz leicht und wirkungsvoll  
hergestellt werden.
- 25 Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher  
erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein. Es  
ist vielmehr so, daß verschiedene Abänderungen und Modifi-  
kationen gegenüber den nachfolgenden Angaben durchgeführt  
werden können, ohne daß dadurch der Rahmen der vorliegenden
- 30 Erfindung verlassen wird.

#### Beispiel 1

- Ein zerlegbarer 300-ml-3-Hals-Kolben wurde mit 100 g
- 35 eines Pulvers eines vernetzten Polyacrylsäure-Kaliumsal-  
zes (im Handel erhältlich unter dem Warenzeichen "Arasorb",  
hergestellt von der Firma Arakawa Kagaku Kogyo Kabushiki  
Kaisha) und 3 g feinteiligem Siliciumdioxid (im Handel er-

- 1 hältlich unter dem Warenzeichen "Aerosil 200", hergestellt  
von der Firma Nippon Aerosil Kabushiki Kaisha, durch-  
schnittliche Teilchengröße 0,012  $\mu$ m) beschickt. Das Ganze  
wurde unter Verwendung eines Rührers gut gerührt und eine  
5 Lösung von 0,20 g Ethylenglykoldiglycidyläther, gelöst in  
25 g Wasser, wurde portionsweise in den Kolben gegeben,  
während gerührt wurde, bis eine gleichmäßige Dispersion  
erhalten worden war. Die resultierende Mischung wurde dann  
etwa 1 h lang auf etwa 120°C erhitzt, um das Polymere zu  
10 vernetzen, während Wasser abdestilliert wurde. Danach wurde  
das restliche Wasser unter vermindertem Druck (etwa 30  
mm Hg) etwa 10 min lang abdestilliert, wobei man 95 g  
eines modifizierten, Wasser absorbierenden Harzes erhielt.
- 15 Unter Anwendung der nachstehend beschriebenen Verfahren  
wurden bei dem dabei erhaltenen Wasser absorbierenden  
Harz das Wasserabsorptionsvermögen, die Wasserabsorptions-  
rate, die Gelfestigkeit und die Gelklebrigkeit bestimmt.  
Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammen  
20 mit dem Ergebnis der Beobachtung des Zustands des Wasser  
absorbierenden Harzes während der Vernetzungsreaktion  
angegeben.

Wasserabsorptionsvermögen

- 25 In einen 200-ml-Becher wurden 150 g entionisiertes Wasser  
und 0,12 g des erfindungsgemäß erhaltenen Wasser absor-  
bierenden Harzes gegeben. Nach 30-minütigem Stehenlassen  
wurde das Harz durch ein Drahtnetz mit einer Maschenwei-  
te von 0,074 mm (200 mesh) filtriert und das Abstromwas-  
30 ser wurde gewogen und das Absorptionsvermögen wurde unter  
Anwendung der folgenden Gleichung errechnet:

$$\text{Absorptionsvermögen} = \frac{(\text{Gewicht des zu Beginn zugegebenen Wassers}) - (\text{Gewicht des Abstromwassers})}{(\text{Gewicht des Wasser absorbierenden Harzes})}$$

35



01.02.85

75  
-18-

3503458

### 1 Wasserabsorptionsrate

In einen 100-ml-Becher wurden 50 g physiologische Kochsalzlösung (0,9 gew.-%ige wäßrige Lösung von Natriumchlorid) und ein Rührstab gegeben. Während des Rührens mit  
5 600 UpM auf einem Magnetrührer wurden 2,0 g eines Wasser absorbierenden Harzes zugegeben, wobei eine Gelierung auftrat als Folge der Wasserabsorption und des Aufquellens, was zur Abnahme des Fließvermögens und zum Verschwinden des Wirbels um das Rührzentrum herum führte. Die Zeit  
10 von der Zugabe des Harzes bis zum Verschwinden des Wirbels wurde gemessen und als Index für die Wasserabsorptionsrate angegeben.

### Gelfestigkeit

15 Es wurde ein Gel gebildet durch Mischen von 60 g physiologischer Kochsalzlösung mit 2,0 g eines Wasser absorbierenden Harzes (dieses Gel wird nachstehend als "30-fach-Gel" bezeichnet) und es wurde die Härte des Gels gemessen unter Verwendung eines Neocurdometers, hergestellt von der Firma  
20 Iio Denki Kabushiki Kaisha. Unter Härte ist die elastische Kraft beim Bruch des Gels zu verstehen.

### Klebrigkeit des Gels

Im allgemeinen besteht die Neigung, daß Materialien, die  
25 eine Bruchkraft aufweisen, keine Konsistenz besitzen, während Materialien, die eine Konsistenz besitzen, keine Bruchkraft aufweisen. Daher wurde die Bruchkraft oder Konsistenz des 30-fach-Gels gemessen unter Verwendung des Neocurdometers und die Klebrigkeit des Gels wurde  
30 an Hand des gemessenen Wertes abgeschätzt. Der hier verwendete Ausdruck "Bruchkraft" steht für eine Kraft, die erforderlich ist, um den elastischen Körper an der Grenze der Elastizitätskraft zu brechen oder zu zerreißen, und unter dem hier verwendeten Ausdruck "Konsistenz" ist die  
35 scheinbare Viskosität zu verstehen, die in Form einer Reibungskraft dem Gelfluß entgegenwirkt.

1 Beispiele 2 bis 13 und Vergleichsbeispiele 2 und 5

Auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 wurden modifizier-  
te, Wasser absorbierende Harze hergestellt, wobei diesmal  
5 jedoch die in der folgenden Tabelle angegebenen Reak-  
tionssysteme angewendet wurden, und es wurden ihre physika-  
lischen Eigenschaften ermittelt. Die Ergebnisse sind in  
der folgenden Tabelle angegeben.

10 Vergleichsbeispiel 1

In einen zerlegbaren 1-1-Drei-Hals-Kolben wurden 100 g  
eines vernetzten Polyacrylsäure-Kaliumsalzes (im Handel  
erhältlich unter dem Warenzeichen "Arasorb", hergestellt  
15 von der Firma Arakawa Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha) ge-  
geben und es wurden 200 g Methanol in den Kolben gegeben  
und es wurde gründlich gerührt mit einem Rührer, um die  
Polymerteilchen zu dispergieren. Dem Kolben wurde eine  
Lösung von 0,20 g Ethylenglykoldiglycidyläther, gelöst in  
20 einem Gemisch aus 100 g Methanol und 30 g Wasser, zuge-  
tropft zur Herstellung einer Aufschlammung. Die Auf-  
schlammung wurde unter Rühren erhitzt, um die Vernetzung  
des Polymeren zu bewirken, während Methanol und Wasser  
abdestilliert wurden. Das zurückbleibende Methanol und das  
25 zurückbleibende Wasser wurden dann unter vermindertem  
Druck (30 mm Hg) 30 min lang abdestilliert, wobei man  
90 g eines modifizierten, Wasser absorbierenden Harzes  
erhielt.

30 Das erhaltene modifizierte Wasser, absorbierende Harz wur-  
de auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 beurteilt.  
Die Ergebnisse sind in der Tabelle angegeben zusammen  
mit dem Zustand des Harzes, der während der Vernetzungs-  
reaktion beobachtet wurde.

35

Vergleichsbeispiele 3, 4 und 6

Die Verfahren des Beispiels 1 wurden wiederholt, wobei

01.02.85

77  
-15-

3503458

1 diesmal jedoch die in der folgenden Tabelle angegebenen  
Reaktionssysteme verwendet wurden, es wurden jedoch die  
gewünschten Produkte nicht erhalten wegen des Auftretens  
einer Blockierung der Polymerteilchen während der Zugabe  
5 von Wasser oder der Vernetzungsreaktion.

10

15

20

25

30

35

Tabelle

	Reaktionssystem (g)				Ausbeute (g)
	wasser absorbierendes Harz	anorganisches Pulver	Vernetzungs- mittel	Lösungs- mittel	
Beisp. 1	Arasorb (100)	Aerosil 200 (3)	EGDG (0.2)	Wasser (25)	95
" 2	Resin A (100)	" (3)	" (0.2)	" (25)	96
" 3	Resin B (100)	" (3)	" (0.2)	" (25)	96
" 4	Arasorb (100)	" (3)	" (0.2)	" (10)	96
" 5	" (100)	" (3)	" (0.2)	" (50)	96
" 6	" (100)	" (3)	" (0.05)	" (25)	95
" 7	" (100)	" (3)	" (1.0)	" (25)	96
" 8	" (100)	" (1)	" (0.2)	" (25)	94
" 9	" (100)	" (10)	" (0.2)	" (25)	103
" 10	" (100)	TiO <sub>2</sub> (3)	" (0.2)	" (25)	95
" 11	" (100)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3)	" (0.2)	" (25)	95
" 12	" (100)	Aerosil 200 (3)	Epichlorohydrin (0.3)	" (25)	95
" 13	" (100)	" (3)	MgCl <sub>2</sub> (0.6)	" (25)	95
Vergl. Beisp. 1	" (100)	-	EGDG (0.2)	Methanol (300) Wasser (30)	90
" 2	" (100)	Aerosil 200 (3)	" (0.2)	Methanol (25)	93
" 3	" (100)	-	" (0.2)	Wasser (25)	-
" 4	" (100)	Aerosil 200 (20)	" (0.2)	" (120)	-
" 5	" (100)	" (3)	" (0.2)	" (3)	92
" 6	" (100)	" (0.5)	" (0.2)	" (25)	-

3503458

Tabelle - Fortsetzung

Zustand während Wasserab- sorptionen-onsrate (s) vermögen			Physikalische Eigenschaften des Gels		
der Reaktion			Härte (dyn /cm <sup>2</sup> )	Bruchkraft (dyn /cm <sup>2</sup> )	Konsistenz <sup>3</sup> (dyn /cm <sup>3</sup> )
Beisp. 1	gut	330	0.6	38.32x10 <sup>3</sup>	12.94x10 <sup>4</sup>
" 2	"	360	0.8	30.77x10 <sup>3</sup>	9.76x10 <sup>4</sup>
" 3	"	310	0.5	41.27x10 <sup>3</sup>	14.21x10 <sup>4</sup>
" 4	"	460	0.7	28.61x10 <sup>3</sup>	10.22x10 <sup>4</sup>
" 5	"	290	0.4	43.29x10 <sup>3</sup>	15.30x10 <sup>4</sup>
" 6	"	620	0.9	25.20x10 <sup>3</sup>	8.24x10 <sup>4</sup>
" 7	"	190	0.4	44.02x10 <sup>3</sup>	15.89x10 <sup>4</sup>
" 8	"	360	0.6	31.73x10 <sup>3</sup>	10.12x10 <sup>4</sup>
" 9	"	300	0.5	37.31x10 <sup>3</sup>	14.03x10 <sup>4</sup>
" 10	"	410	0.8	30.08x10 <sup>3</sup>	10.00x10 <sup>4</sup>
" 11	"	370	0.6	33.72x10 <sup>3</sup>	11.71x10 <sup>4</sup>
" 12	"	460	0.7	28.91x10 <sup>3</sup>	8.76x10 <sup>4</sup>
" 13	"	280	0.4	39.11x10 <sup>3</sup>	13.19x10 <sup>4</sup>
Vergl. Beisp. 1	"	350	0.5	36.37x10 <sup>3</sup>	12.74x10 <sup>4</sup>
" 2	"	760	0.6	0.62x10 <sup>3</sup>	4.8x10 <sup>4</sup>
" 3 Blockierung	"	-	-	-	-
" 4	"	-	-	-	-
" 5	gut	690	0.7	7.53x10 <sup>3</sup>	5.02x10 <sup>4</sup>
" 6 Blockierung	"	-	-	-	-

79  
-21-

3503458

1 Fußnoten zur Tabelle

Arasorb: vernetztes Polyacrylsäure-Kaliumsalz, hergestellt von der Firma Arakawa Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha

5 Resin A: im Handel erhältliches vernetztes Stärke-Natriumacrylat-Pfropfcopolymeres

Resin B: vernetztes Acrylamid/Kaliumacrylat/Kalium-2-acrylamid-2-methylpropansulfonat-Terpolymeres in einem Molverhältnis 3/4/3

10 Aerosil 200: feinteiliges Siliciumdioxid, hergestellt von der Firma Nippon Aerosil Kabushiki Kaisha

EGDG: Ethylenglykoldiglycidyläther.

Zusätzlich zu den in den Beispielen verwendeten Komponenten  
15 ten können in den Beispielen auch andere Komponenten, wie sie weiter oben in der Beschreibung angegeben sind, verwendet werden, wobei praktisch die gleichen Ergebnisse erzielt werden.

20

-----

25

30

35